

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 09 B 29/08**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 B 29/36

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 27 48 978 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 27 48 978**

②1

Aktenzeichen:

P 27 48 978.7

②2

Anmeldetag:

2. 11. 77

④3

Offenlegungstag:

3. 5. 79

③0

Unionspriorität:

④2 ④3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung:

Azofarbstoffe

⑦1

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦2

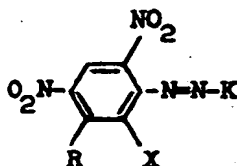
Erfinder:

Dimmler, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Dannstadt;  
Eilingsfeld, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Hansen, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Kermer, Wolf-Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Fussgönheim

**DE 27 48 978 A 1**

Patentansprüche

## 1. Azofarbstoffe der allgemeinen Formel



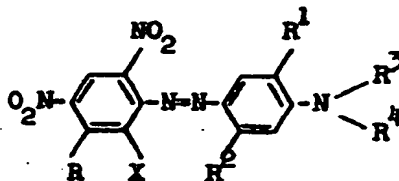
in der

K den Rest einer Kupplungskomponente,

R gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Äthoxy, Nitro oder Hydroxysulfonyl substituiertes Phenylmercapto oder Phenylsulfonyl und

X Wasserstoff, Chlor, Brom oder Cyan bedeuten.

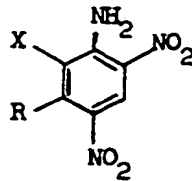
## 2. Farbstoff gemäß Anspruch 1 der Formel



in der

R bis R<sup>4</sup> und X die angegebenen Bedeutungen haben.

3. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Diazoniumverbindung von Aminen der Formel



mit einer Kupplungskomponente der Formel

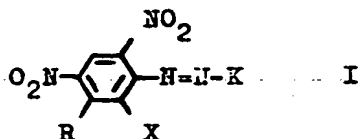
H-K

umsetzt.

4. Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum Färben von Textilmaterial aus natürlichen und synthetischen Fasern, insbesondere aus Polyester.

Azofarbstoffe

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

K den Rest einer Kupplungskomponente,

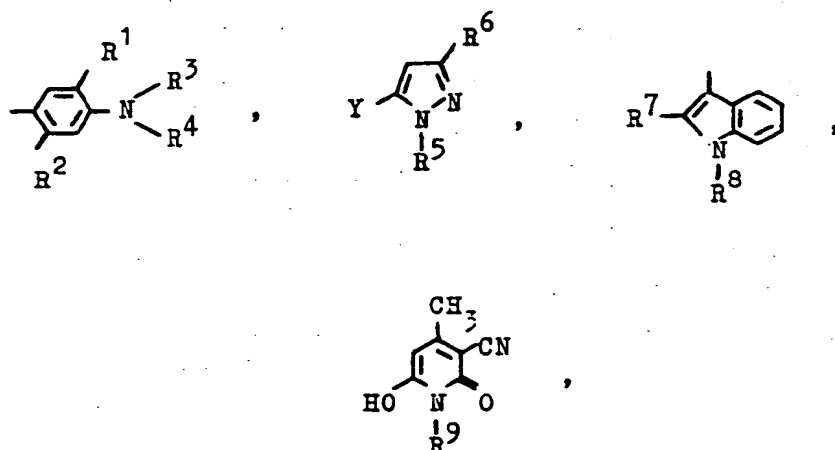
R gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Äthoxy, Nitro oder Hydroxysulfonyl substituiertes Phenylmercapto oder Phenylsulfonyl und

X Wasserstoff, Chlor, Brom oder Cyan bedeuten.

Die Reste K der Kupplungskomponente entstammen vorwiegend der Anilin-, Aminonaphthalin-, Pyrazolon-, Pyrazol-, Indol-, Chinolin-, Phenol-, Naphthol-, Pyridon-, Pyridin-, Barbitursäure-, Pyrimidin- oder Acetoacetarylidreihe, ferner kommen Verbindungen wie Cyanmethylbenzimidazol,

Cyanmethylbenzthiazol, Cyanmethylphenylthiadiazol-1,3,4 und Tri-methylindolenine in Betracht.

Vorzugsweise entsprechen die Kupplungskomponenten den Formeln:



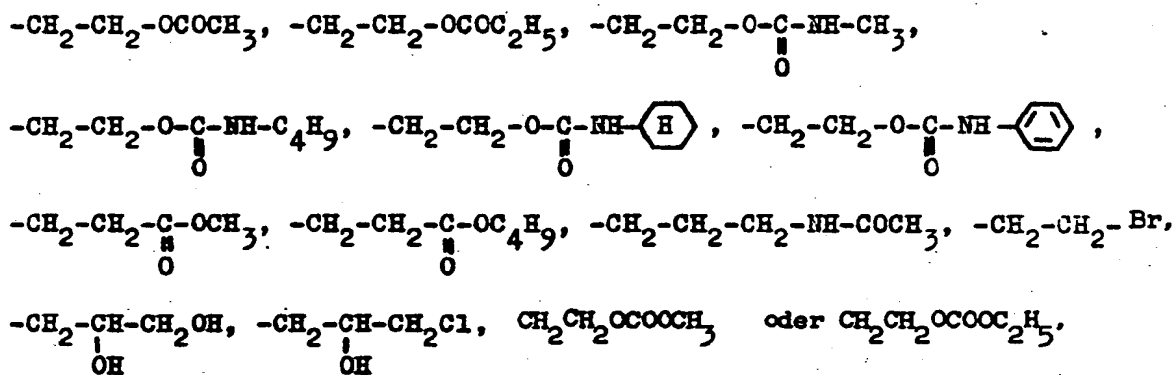
wobei

- R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Äthoxy,  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanoylamino,  
 R<sup>3</sup> Wasserstoff, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Hydroxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyan, Carboxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyloxy, Phenylaminocarbonyloxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyloxy substituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Allyl, Benzyl, Phenyläthyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Propargyl,  
 R<sup>4</sup> gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Hydroxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyan, Carboxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyloxy, Phenylaminocarbonyloxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyloxy substituiertes C<sub>1</sub>-

2748978

- $C_4$ -Alkyl, Allyl oder Propargyl,  
 $R^5$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl oder Phenyl,  
 $R^6$  Wasserstoff oder Methyl,  
 $R^7$  Wasserstoff, Methyl oder Phenyl,  
 $R^8$  Wasserstoff, Methyl oder  $\beta$ -Cyanäthyl,  
 $R^9$  Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy  
 substituiertes  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl und  
 Y Hydroxy oder Amino bedeuten.

Einzelne Reste  $R^3$  und  $R^4$  sind neben den bereits genannten beispielsweise:  
 Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl,  $\beta$ -Hydroxyäthyl,  $\beta$ -Cyanäthyl,  $\beta$ -Chloräthyl,  
 ferner

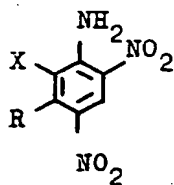


Alkylreste  $R^5$  und  $R^9$  sind beispielsweise:  
 Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, 2-Äthylhexyl.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man eine Diazonium-  
 verbindung von Aminen der Formel II

909818/0550

2748978



II

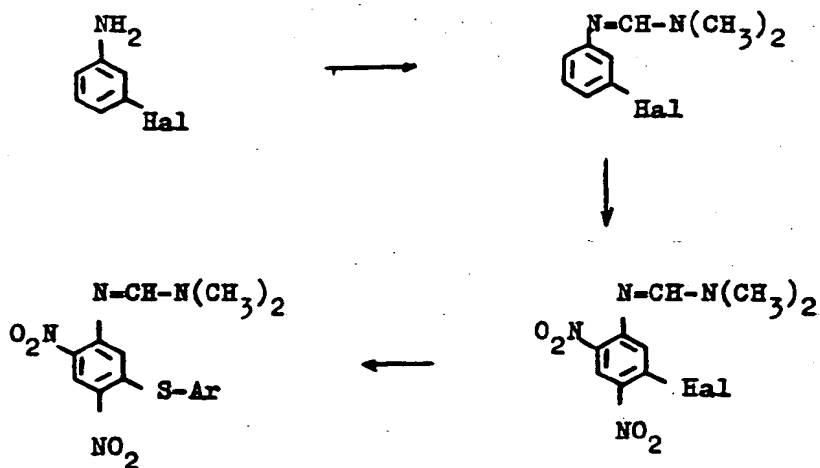
mit Kupplungskomponenten der Formel

H-K

III

umsetzen.

Verbindungen der Formel II lassen sich z. B. auf folgendem Wege herstellen:



909818/0550

2748978

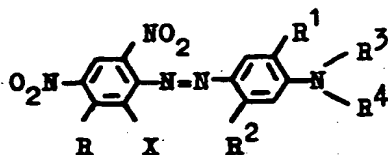
Die Mercaptoverbindung kann nach bekannten Methoden zum Sulfon oxidiert werden.

Hal bedeutet Chlor oder Brom und Ar wie oben angegeben substituiertes Phenyl.

Der Rest X kann ebenfalls nach bekannten Methoden eingeführt werden.

Einzelheiten der Herstellung können dem Beispielteil entnommen werden, in dem sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Verbindungen der Formel I eignen sich zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial, insbesondere von Polyestern, wenn sie keine wasserlöslich-machenden Gruppen enthalten. Man erhält gelbe bis blaue Färbungen mit guten Echtheiten. Viele der Farbstoffe sind auch für das in der deutschen Patentschrift 1 811 796 beschriebene Verfahren geeignet. Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel Ia



Ia,

in der R bis R<sup>4</sup> und X die angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind dabei für

R C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>

R<sup>1</sup> H, OCH<sub>3</sub> und OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

909818/0550



2748978

$R^2$  H, Cl,  $CH_3$ ,  $NHCOC_2H_5$  oder  $NHCOCH_3$

$R^3$   $C_2H_5$ ,  $C_2H_4CN$ ,  $C_2H_4OCOCH_3$ ,  $C_2H_4OCOC_2H_5$ ,  $-CH_2-CH=CH_2$ ,

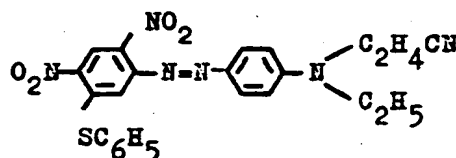
$R^4$   $C_2H_5$ ,  $CH_2-CH=CH_2$ ,  $CH_2-CH_2OCOCH_3$ ,  $CH_2-CH_2-OCOC_2H_5$ ,  $CH_2-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{C}}OCH_3$ ,  
und

X H, Cl und Br.

909818/0550

2748978

## Beispiel 1



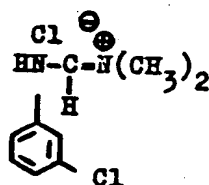
14,6 Teile 5-Phenylthio-2,4-dinitranilin werden bei Raumtemperatur in 100 Teile Eisessig/Propionsäure (17 : 3) eingetragen, bei 5 bis 10°C langsam mit 15,0 Teilen 45 %iger Nitrosylschwefelsäure versetzt und bei 0 bis 5°C 4 Stunden nachgeführt.

Die erhaltene Diazolösung wird zur Lösung von 9,0 Teilen 8-Cyanäthyl-äthyl-anilin in 50,0 Teilen Wasser und 20,0 Teilen 32 %iger Salzsäure getropft, der zuvor 1,0 Teile Harnstoff sowie 500,0 Teile Eis zugegeben wurden.

Der über Nacht ausgekuppelte Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 20 Teile eines dunklen Pulvers, das auf Polyester in blautichigroten Tönen von guten Echtheiten aufzieht.

Die obige Diazokomponente erhält man auf folgendem Wege:

N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-phenyl)-formamidiniumchlorid

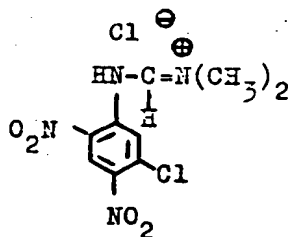


909818/0550

2748978

In 1 000 Teilen Toluol werden bei Raumtemperatur 243,5 Teile N,N-Dimethylformamid und 243,5 Teile Thionylchlorid zusammengegeben und 1/2 Stunde verrührt. Danach werden 174,4 Teile 3-Chloranilin in 45 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur auf 46°C ansteigt. Nach Zugabe des 3-Chloranilins wird langsam auf 70°C erhitzt und 2 Stunden bei 70 bis 75°C gehalten. Danach wird abgekühlt, wobei das Formamidiniumsalz ausfällt. Das Produkt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 40°C unter vermindertem Druck getrocknet. Die Ausbeute beträgt 312 Teile, der Schmelzpunkt des Formamidiniumsalzes liegt bei 235 bis 236°C.

N,N-Dimethyl-N'-(5-chlor-2,4-dinitro-phenyl)-formamidin

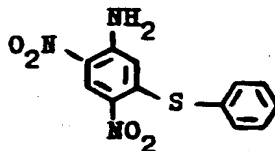


624 Teile konz. Schwefelsäure werden bei 0 - 10 °C mit 504 Teilen Salpetersäure gemischt. Danach werden bei 0 - 20 °C 175,2 Teile N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-phenyl)-formamidiniumchlorid eingetragen, es wird 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und unter starkem Rühren auf Soda-lösung gegossen. Das gelbe Produkt wird abgesaugt, mit Methanol ausgerührt und getrocknet. Man erhält 237 Teile des Formamidins mit einem Schmelzpunkt von 156 - 159 °C.

909818/0550

2748978

## 2,4-Dinitro-5-(thiophenyl)-anilin

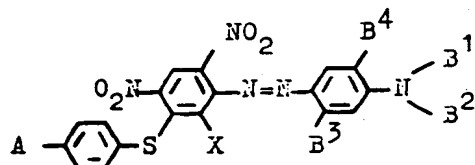


327,9 Teile N,N-Dimethyl-N'-(2,4-dinitro-5-chlorphenyl)-formamidin werden in 1250 Teilen N,N-Dimethylformamid mit 185,3 Teilen Pottasche gemischt. Danach werden bei Raumtemperatur 132,4 Teile Thiophenol zugetropft, es wird 10 Stunden bei Raumtemperatur geführt, danach 5 Stunden auf 80°C erhitzt, abgekühlt, auf Eiswasser gegossen und abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 420 bis 430 Teile Amin, mit einem Schmelzpunkt von 199 bis 201°C.

Die in der Tabelle aufgeführten Farbstoffe wurden analog Beispiel 1 erhalten.

909818/0550

2748978



Bsp.	A	X	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	B <sup>4</sup>	Farbton auf Polyester
2	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	violett
3	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blaugrau
4	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blaugrau
5	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	rot
6	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	NHCOCH <sub>3</sub>	H	violett
7	OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>3</sub>	H	bordo
8	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	bordo
9	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	rotviolett
10	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Cl	H	bordo
11	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>	H	rotviolett
12	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	violett
13	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	bordo
14	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H	bordo
15	OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	H	H	bordo
16	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>3</sub>	H	bordo
17	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	H	H	bordo
18	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	H	bordo
19	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H	rotviolett
20	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	bordo

909818/0550

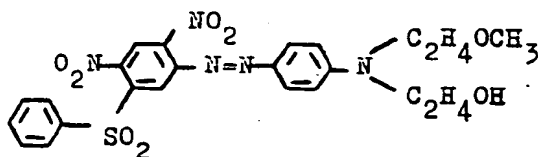
2748978

Bsp.	A	X	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	B <sup>4</sup>	Farbton auf Polyester
21	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	bordo
22	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	bordo
23	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	rotviolett
24	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	H	H	rot
25	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	H	H	bordo
26	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	bordo
27	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blaugrau
28	H	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	blauviolett
29	H	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>3</sub>	H	bordo
30	H	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	bordo
31	H	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	H	H	bordo
32	H	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	rotviolett
33	H	H	CH <sub>2</sub> -C≡CH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	rot
34	H	H	CH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>3</sub>	H	bordo

909818/0550

2748978

## Beispiel 35



8,1 Teile 5-Phenylsulfonyl-2,4-dinitroanilin werden bei Raumtemperatur in 50,0 Teile Eisessig/Propionsäure (17:3) eingetragen, nach dem Abkühlen auf 0°C mit 8,0 Teilen 45 %iger Nitrosylschwefelsäure bei 0 bis 5°C diazotiert und 4 Stunden nachgerührt. Die so erhaltene Lösung wird zu 12,8 Teilen N-ß-Methoxyäthyl-N-ß-hydroxyäthyl-anilin in 50 Teilen Wasser, 20 Teilen einer 30 %igen Salzsäure und 250 Teilen Eis gegeben. Nach etwa 6 Stunden ist die Kupplung beendet. Der gebildete Farbstoff wird abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält ein dunkles Pulver, das Polyester in rotstichig blauen Tönen färbt.

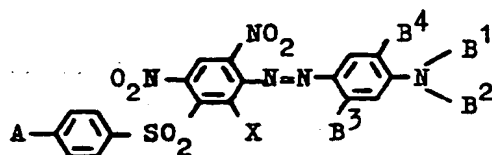
## 2,4-Dinitro-5-phenylsulfonyl-anilin

50 Teile 2,4-Dinitro-5-phenylmercapto-anilin (s. Beispiel 1) werden in 300 Teilen Eisessig bei Raumtemperatur mit 43 Teilen 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt. Danach wird 8 Stunden bei 60°C gerührt, abgekühlt und abgesaugt. Man erhält 32 Teile des Sulfons mit einem Schmelzpunkt von 106 bis 109°C.

Die in der folgenden Tabelle gekennzeichneten Farbstoffe wurden entsprechend Beispiel 35 hergestellt:

909818/0550

2748978



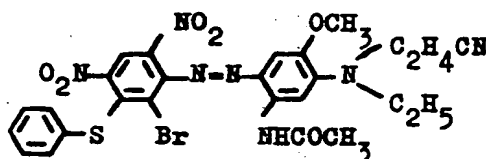
Bsp.	A	X	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	B <sup>4</sup>	Farbton auf Polyester-material
36	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCCH <sub>3</sub> O	H	H	marineblau
37	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>3</sub>	H	blauviolett
38	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NHCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	marineblau
39	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	H	H	rotviolett
40	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>	H	dunkelblau
41	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	violett
42	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Cl	H	rotviolett
43	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H	violett
44	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	violett
45	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	NHCOCH <sub>3</sub>	H	blau
46	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	violett
47	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	violett
48	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	rotviolett
49	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	blau
50	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	türkis

909818/0550



Bsp.	A	X	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	B <sup>4</sup>	Farbton auf Polyester-material
51	H	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	H	rotviolett
52	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	blauviolett
53	H	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	violett
54	H	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	rubin
55	H	H	CH <sub>2</sub> -C≡CH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H	bordo
56	H	H	CH <sub>2</sub> -C≡CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	rotviolett

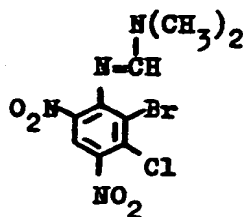
## Beispiel 57



37,0 Teile 5-Phenylthio-6-brom-2,4-dinitranilin werden bei Raumtemperatur in 200 Teile Eisessig/Propionsäure (17:3) eingetragen, bei 5 bis 10°C langsam mit 30,0 Teilen Nitrosylschwefelsäure (45 %ig) versetzt und 4 Stunden bei 0 bis 5°C nachgerührt. Die so erhaltene Diazolösung tropft man zu einer Lösung aus 23,6 Teilen 4-Methoxy-3-N-8-cyanäthyl-N-äthylamino-acetanilid, 200 Teilen Wasser, 40 Teilen einer 36 %igen Salzsäure und 800 Teilen Eis. Durch Zufügen von 400 Teilen einer 15 %igen Natriumacetatlösung wird die Kupplung vervollständigt. Der gebildete Farbstoff wird abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält ein dunkles Pulver, das Polyesterfasern in marineblauen Tönen echt färbt.

Herstellung der Diazokomponente:

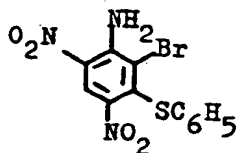
Herstellung von  $\text{N}^{\text{N}}$ -Dimethyl-N'-(6-brom-5-chlor-2,4-dinitrophenyl)-formamidin



211,8 g N,N-Dimethyl-N'-(5-chlor-2,4-dinitrophenyl)-formamidin (s. Beispiel 1) werden in 600 Teilen Eisessig bei 100°C mit 136,8 Teilen Brom versetzt. Nach Zugabe des Broms wird noch 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, danach kalt abgesaugt. Der weiße Rückstand wird in 11 %iger Sodalösung angerührt. Nach dem Freisetzen des Amidins erhält man die gelbe Verbindung obiger Struktur mit einem Schmelzpunkt von 116 bis 118°C.

Cl <sub>ber</sub> : 10,09 %	Cl <sub>gef</sub> : 10,0 %
Br <sub>ber</sub> : 21,90 %	Br <sub>gef</sub> : 22,5 %

Herstellung von 6-Brom-2,4-dinitro-5-thiophenylanilin



191,5 Teile N,N-Dimethyl-N'-(6-brom-5-chlor-2,4-dinitro-phenyl)-formamidin werden in 600 Teilen N,N-Dimethylformamid gelöst und mit 75,2 Teilen gemahlener Pottasche versetzt. Bei Raumtemperatur werden dann 60 Teile Thiophenol zugetropft, wobei die Temperatur auf 60°C ansteigt. Nach der Zugabe des Thiophenols wird noch 2 Stunden bei 120 bis 125°C gerührt, dann auf Wasser gegossen und mit Essigester extrahiert. Der Essigesterextrakt wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Öl wird mit der 10-fachen Menge 20 %iger Schwefelsäure 3 Stunden zum Sieden unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, die überstehende Säure

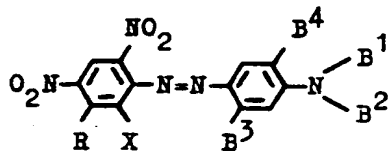
abdekantiert und das zurückgebliebene Öl mit der 3 bis 4-fachen Menge Methanol 2 Stunden bei 50°C gerührt, wobei Kristallisation eintritt. Man erhält auf diese Weise 105 Teile obiger Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 138 bis 140°C.

Br<sub>ber.</sub> : 21,6 %

Br<sub>gef.</sub> : 21,4 %.



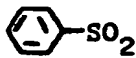

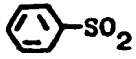

In der folgenden Tabelle sind weitere Farbstoffe aufgeführt, die analog Beispiel 57 erhalten wurden:

2748978



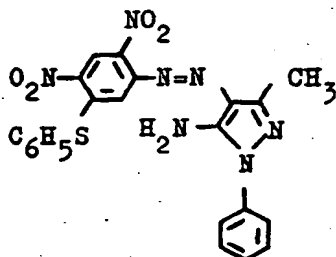
Bsp.	R	X	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	B <sup>4</sup>	Farbton auf Polyester
58		Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	dunkelblau
59		Br	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	dunkelblau
60		Br	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	dunkelblau
61		Cl	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	dunkelblau
62		Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	dunkelblau
63		Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blau
64		Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blau
65		Br	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blau
66		Br	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blau
67		Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	blau
68		CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	blau
69		CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	blau

909818/0550

Bsp.	R	X	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>	B <sup>4</sup>	Farb- ton auf Poly- ester
70	 -S	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	marine- blau
71	 -S	Br	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	"
72	 -SO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	"
73	 -S	Cl	CH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>2</sub> -C≡CH	NHCOCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
74	 -SO <sub>2</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
75	 -S	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	"

2748978

## Beispiel 76

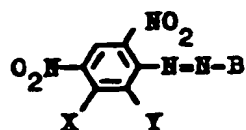


14,6 Teile 5-Phenylthio-2,4-dinitranilin werden bei Raumtemperatur in 100 Teile Eisessig/Propionsäure (17:3) eingetragen, mit 15,0 Teilen Nitrosylschwefelsäure (45 proz.) bei 0 - 5 °C diazotiert und nach 4 Stunden zu der Lösung aus 8,7 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol, 40,0 Teilen Eisessig und 500 Teilen Eis gegeben. Nach beendeter Kupplung wird der gebildete Farbstoff abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Das braungefärbte Pulver eignet sich zum Färben und Bedrucken von Polyestergerewebe, das in roten Tönen echt gefärbt wird.

Die in der Tabelle aufgeführten Farbstoffe wurden analog Beispiel 76 hergestellt:


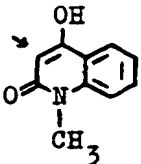
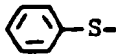

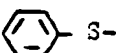
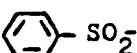
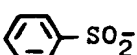
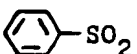
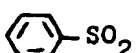

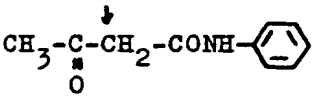


909818/0550



Bsp.	X	Y	6	Farbton auf Polyester
77		H		rotstichig gelb
78		Cl	"	rotstichig gelb
79		Br	"	rotstichig gelb
80		CN	"	orange
81		H	"	rotstichig gelb
82		Cl	"	rotstichig gelb
83		Br	"	rotstichig gelb
84		CN	"	orange


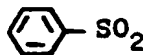
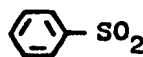
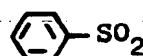
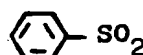
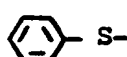
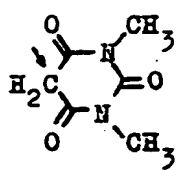
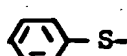



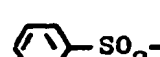




2748978

Bsp.	X	Y	B	Farbton auf Polyester
85		H		gelb
86		Cl	"	rotstichig gelb
87		Br	"	rotstichig gelb
88		CN	"	orange
89		H	"	rotstichig gelb
90		Cl	"	rotstichig gelb
91		Br	"	rotstichig gelb
92		CN	"	orange
93		H		gelb
94		Cl	"	gelb
95		Br	"	gelb


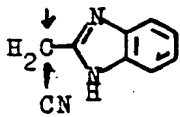



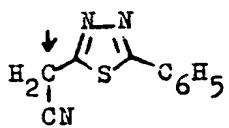




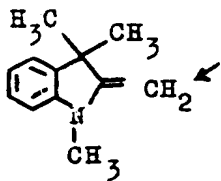
909818/0550

2748978

Bsp.	X	Y	B	Farbton auf Polyester
96		CN	$\text{CH}_3-\overset{\downarrow}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$	rotstichig gelb
97		H	"	rotstichig gelb
98		Cl	"	rotstichig gelb
99		Br	"	rotstichig gelb
100		OH	"	orange
101		H		gelb
102		Cl	"	gelb
103		Br	"	gelb
104		CN	"	rotstichig gelb
105		H	"	gelb
106		Cl	"	rotstichig gelb
107		Br	"	rotstichig gelb
108		CN	"	rotstichig gelb

909818/0550

2748978

Bsp.	X	Y	B	Farbton auf Polyester
109	 S-	H		gelb
110	 S-	Cl	"	gelb
111	 S-	Br	"	gelb
112	 S-	CN		rotstichig gelb
113	 SO <sub>2</sub> -	H	"	rotstichig gelb
114	 SO <sub>2</sub> -	Cl	"	rotstichig gelb
115	 SO <sub>2</sub> -	Br	"	rotstichig gelb
116	 SO <sub>2</sub> -	CN		rotstichig gelb

BASF Aktiengesellschaft

*[Handwritten signature]*

909818/0550

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**